

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 March 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/025061 A2(51) International Patent Classification⁷: C08L 51/04

SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/EP02/09872

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date:
4 September 2002 (04.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
101 45 773.1 17 September 2001 (17.09.2001) DE

(71) Applicant (for all designated States except US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Str. 3, 41539 Dormagen (DE).

(74) Common Representative: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,

Declaration under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ABS COMPOSITIONS WITH IMPROVED CHARACTERISTIC COMBINATIONS

(57) Abstract: The invention relates to ABS compositions with a combination of very good tenacity, good processibility, adjustable surface lustre, good natural colour and reduced opacity.

WO 03/025061 A2

ABS-Zusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaftskombinationen

Die Erfindung betrifft ABS-Zusammensetzungen mit einer Kombination aus sehr guter
5 Zähigkeit, guter Verarbeitbarkeit, einstellbarem Oberflächenglanz, guter Eigenfarbe
und verminderter Opazität.

ABS-Formmassen werden seit vielen Jahren in großen Mengen für die Herstellung von
Formteilen aller Art eingesetzt. Dabei reicht das Eigenschaftsspektrum dieser thermo-
10 plastischen Harze von relativ spröde bis hochzäh.

Ein spezielles Einsatzgebiet für ABS-Formmassen ist die Herstellung von Formteilen
mit hohen Anforderungen an die Zähigkeit bei Schlageinwirkung sowie die Möglich-
keit zur gezielten Einstellung (Abstufungen zwischen glänzend und matt) des Ober-
15 flächenglanzes, z.B. im Automobilbereich oder zur Herstellung von Gehäuseteilen.

ABS-Produkte mit hohen Zähigkeiten und relativ hohem Oberflächenglanz lassen sich
unter Verwendung von herkömmlichem Emulsions-ABS bei Einsatz hoher Kau-
tschukmengen herstellen; damit verbunden sind jedoch Nachteile bei anderen Eigen-
20 schaften, z.B. E-Modul, Wärmeformbeständigkeit und thermoplastische Fließfähigkeit.

ABS-Produkte mit relativ niedrigem Oberflächenglanz sind z.B. durch Polymerisation
nach dem Lösungs- oder Massepolymerisationsverfahren zugänglich; allerdings
werden nach diesem Verfahren keine Produkte mit hohen Tieftemperaturzähigkeiten
25 erhalten.

Durch Abmischen von herkömmlichen Emulsions-ABS-Typen mit Lösungs- oder
Masse-ABS-Typen lassen sich zwar punktuelle Verbesserungen erzielen (vgl. z.B.
US-A 4 430 478), die hohen Anforderungen an Zähigkeit und Fließfähigkeit bei gleich-
zeitigem Erhalt des für Masse-ABS charakteristischen niedrigen Oberflächenglanzes
30 werden durch diese Werkstoffe jedoch nicht erfüllt.

Auch ist bekannt, durch Massepolymerisation hergestellte ABS-Polymerisate mit verschiedenen, durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pfpfropfkautschukpolymerisaten mit kleiner und großer Teilchengröße abzumischen (vgl. z.B. US-A 4 430 478, 5 US-A 4 713 420, EP-A 190 884, EP-A 390 781, EP-A 436 381 und dort zitierte Literatur), die resultierenden Produkte haben jedoch keine verbesserte Tieftemperaturzähigkeit.

10 EP-A 845 497 beschreibt eine Mischung aus ABS-Polymerisat, erhalten durch Masse- oder Suspensionspolymerisation und speziellem Pfpfropfkautschuk, erhalten durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung zweier Kautschukkomponenten. Die Zähigkeit der daraus hergestellten Formmassen sind jedoch für die Herstellung extrem beanspruchter Formteile oft nicht ausreichend.

15 Alle diese beschriebenen ABS-Polymerisate weisen neben den angegebenen mechanischen Nachteilen eine nicht optimale Einfärbbarkeit aufgrund zu hoher Opazität und nicht ausreichender Eigenfarbe auf, wodurch zum Einfärben der Formmassen erhöhte Pigmentmengen benötigt werden und dadurch die Zähigkeit zusätzlich negativ beeinflusst wird.

20 Es wurde nun gefunden, dass durch Kombination mindestens zweier spezieller durch Emulsionspolymerisation hergestellter Pfpfropfkautschuke mit mindestens einem durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten Pfpfropfpolymerisat Produkte mit einer Kombination aus sehr guter Zähigkeit, guter Verarbeitbarkeit, 25 einstellbarem Oberflächenglanz, guter Eigenfarbe und verminderter Opazität erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

30 A) mindestens einen Pfpfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren, vorzugsweise von

- Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, besonders bevorzugt von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks a) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, vorzugsweise eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks, besonders bevorzugt Polybutadien, unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,
- 5
- 10 B) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, besonders bevorzugt
- 15 von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks b) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, vorzugsweise eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks, besonders bevorzugt Polybutadien, unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator, sowie
- 20
- C) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis
- 25 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthält und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem Kautschuk 50:50 bis 97:3, vorzugsweise 70:30 bis 95:5.
- 30 Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten 1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 2,5 bis 45 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teile

der durch radikalische Emulsionspolymerisationen hergestellten Pfropfkautschuke A) und B) und 50 bis 99 Gew.-Teile, vorzugsweise 55 bis 97,5 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat C).

- 5 Dabei können die durch radikalische Emulsionspolymerisationen hergestellten Pfropfkautschuke A) und B) in beliebigen Mengenanteilen, üblicherweise im Bereich 5 bis 95 Gew.-Teile A) und 95 bis 5 Gew.-Teile B), enthalten sein; bevorzugt sind 20 bis 90 Gew.-Teile A) und 10 bis 80 Gew.-Teile B), besonders bevorzugt sind 30 bis 80 Gew.-Teile A) und 20 bis 70 Gew.-Teile B), ganz besonders bevorzugt sind 40 bis 10 75 Gew.-Teile A) und 25 bis 60 Gew.-Teile B) (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B) enthalten.

- Die Pfropfkautschuke A) und B) weisen vorzugsweise Kautschukgehalte über 50 Gew.-%, besonders bevorzugt über 55 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt über 15 58 Gew.-% auf, das Pfropfpolymerisat C) weist vorzugsweise Kautschukgehalte von 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-% auf.

- Erfindungsgemäße Formmassen können weiterhin als Komponente D) mindestens 20 ein thermoplastisches kautschukfreies Polymerisat erhalten durch Polymerisation von mindestens einem harzbildenden Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid enthalten.

- 25 Falls zusätzlich ein Polymerisat gemäß Komponente D) verwendet wird, beträgt die Menge bis zu 100 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bis zu 60 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B+C).

- 30 Außerdem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere kautschukfreie nicht aus Vinylmonomeren aufgebaute Thermoplastharze enthalten, wobei man

diese Thermoplastharze gegebenenfalls in Mengen bis zu 1000 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 700 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bis zu 500 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B+C+D) verwendet.

5 Der zur Herstellung des Pffropfkautschuks A) eingesetzte in Latexform vorliegende Kautschuk a) als auch der zur Herstellung des Pffropfkautschuks B) eingesetzte in Latexform vorliegende Kautschuk b) können in Form von Latices mit monomodaler, bimodaler, trimodaler oder multimodaler Teilchengrößenverteilung vorliegen.

10 Bevorzugt sind solche Kombinationen von Pffropfkautschuken A) und B), bei deren Herstellung mindestens einer der eingesetzten Kautschuklatices a) und b) eine bimodale oder trimodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

15 Besonders bevorzugt sind solche Kombinationen von Pffropfkautschuken A) und B), bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine monomodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine monomodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine trimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der
20 eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine trimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der
25 eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine monomodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

30 Ganz besonders bevorzugt sind solche Kombinationen von Pffropfkautschuken A) und B), bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine monomodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kaut-

schuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

Die mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert) der zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) eingesetzten monomodalen, bimodalen, trimodalen oder multimodalen Kautschuklatexes a) und b) können in weiten Bereichen variiert werden. Geeignete Teilchendurchmesser liegen z.B. zwischen 50 und 600 nm, vorzugsweise zwischen 80 und 550 nm und besonders bevorzugt zwischen 100 und 500 nm.

Vorzugsweise sind die mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) der eingesetzten Kautschuklatexes a) kleiner als die mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) der eingesetzten Kautschuklatexes b), besonders bevorzugt unterscheiden sich die mittleren Teilchendurchmesser der eingesetzten Kautschuklatexes a) und b) um mindestens 40 nm, ganz besonders bevorzugt um mindestens 80 nm.

Zur Herstellung der Pfropfkautschuke gemäß Komponente A) und Komponente B) geeignete in Latexform vorliegende Kautschuke a) und b) sind prinzipiell alle Kautschukpolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Beispiele für derartige Kautschukpolymerisate sind Polydiene wie z.B. Polybutadien und Polyisopren, Alkylacrylatkautschuke auf der Basis von C₁-C₈-Alkylacrylaten wie z.B. Poly-n-butylacrylat, Polysiloxankautschuke wie z.B. Produkte auf Basis von Polydimethylsiloxan.

Bevorzugte Kautschuke a) und b) zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) sind Butadienpolymerisatlatexes, die durch Emulsionspolymerisation von Butadien hergestellt werden können. Dieses Polymerisationsverfahren ist bekannt und z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart, beschrieben. Als Comonomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf die gesamte zur Butadienpolymerisation eingesetzte Monomerenmenge) eines oder mehrerer mit Butadien copolymerisierbarer Monomere eingesetzt werden.

Beispielhaft und bevorzugt für solche Monomere werden Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylenglykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol genannt; vorzugsweise wird Butadien alleine eingesetzt. Es ist bei der Herstellung von a) und b) auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Butadienpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren. Einschlägige Techniken sind beschrieben (vergl. EP-A 0 029 613; EP-A 0 007 810; DD-A 144 415; DE-A 12 33 131; DE-A 12 58 076; DE-A 21 01 650; US-A 1 379 391).

Prinzipiell kann man die Kautschuklatices a) und b) auch herstellen durch Emulgieren von feinteiligen Kautschukpolymerisaten in wässrigen Medien (vergl. JP-A 55-125 102).

Zur Herstellung von Kautschuklatices a) bzw. b) mit bimodalen, trimodalen oder multimodalen Teilchengrößenverteilungen werden vorzugsweise monomodale Kautschuklatices unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße und enger Teilchengrößenverteilung miteinander vermischt.

Unter monomodalen Kautschuklatices mit enger Teilchengrößenverteilung im Sinne der Erfindung werden solche Latices verstanden, die eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als d_{90} - d_{10} aus der integralen Teilchengrößenverteilung) von 30 bis 150 nm, vorzugsweise von 35 bis 100 nm und besonders bevorzugt von 40 bis 80 nm aufweisen.

Die Unterschiede der mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert aus der integralen Teilchengrößenverteilung) der zur Abmischung verwendeten Kautschuklatices bei der bevorzugten Erzeugung bimodaler, trimodaler oder multimodaler Teilchengrößenverteilungen betragen vorzugsweise mindestens 30 nm, besonders bevorzugt mindestens 60 nm und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 nm.

Bevorzugt werden monomodale Kautschuklatices mit enger Teilchengrößenverteilung durch Emulsionspolymerisation geeigneter Monomerer, vorzugsweise Butadien enthaltender Monomermischungen, besonders bevorzugt Butadien, nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik hergestellt, bei der zunächst ein feinteiliges Polymerisat, vorzugsweise ein Kautschukpolymerisat, besonders bevorzugt ein Butadienpolymerisat, als Saatlatex hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit kautschukbildenden Monomeren, vorzugsweise mit Butadien enthaltenden Monomeren, zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird (siehe z.B. im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe Teil 1, S.339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Dabei wird vorzugsweise unter Verwendung des Saat-Batch-Verfahrens oder des Saat-Zulauf-Verfahrens gearbeitet.

Die Gelgehalte der zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) eingesetzten Kautschuklatices a) und b) sind in der Regel unkritisch und können in weiten Bereichen variiert werden. Üblich sind Werte zwischen ca. 30 und 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 95 Gew.-%.

Vorzugsweise sind die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuklatices a) höher als die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuklatices b), besonders bevorzugt unterscheiden sich die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuklatices a) und b) um mindestens 5 %, ganz besonders bevorzugt um mindestens 10 %.

Die Gelgehalte der Kautschuklatices a) und b) können in prinzipiell bekannter Weise durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen eingestellt werden (z.B. hohe Reaktionstemperatur und/oder Polymerisation bis zu hohem Umsatz sowie gegebenenfalls Zusatz vernetzend wirkender Substanzen zur Erzielung eines hohen Gelgehaltes oder z.B. niedrige Reaktionstemperatur und/oder Abbruch der Polymerisationsreaktion vor Eintreten einer zu starken Vernetzung sowie gegebenenfalls Zusatz

von Molekulargewichtsreglern wie beispielsweise n-Dodecylmercaptan oder t-Dodecylmercaptan zur Erzielung eines niedrigen Gelgehaltes). Als Emulgator können übliche anionische Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäuren verwendet werden, vorzugsweise werden
5 Emulgatoren mit Carboxylgruppen (z.B. Salze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers d_{50} sowie die der d_{10} - und d_{90} -
10 Werte kann durch Ultrazentrifugennmessung erfolgen (vgl. W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, S. 782 bis 796 (1972)). Die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

15 Die Pfropfpolymerisation bei der Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) kann so durchgeführt werden, dass das Monomerengemisch portionsweise oder kontinuierlich zu dem Kautschuklatex a) bzw. zu dem Kautschuklatex b) gegeben und polymerisiert wird.

20 Dabei werden bevorzugt spezielle Monomer : Kautschuk-Verhältnisse eingehalten.

Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks A) müssen anorganische Persalze, ausgewählt aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat oder Mischungen daraus verwendet werden.
25

Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks A) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt im Allgemeinen 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C und besonders bevorzugt 50°C bis 90°C,
30 wobei der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Ende der Reaktion min-

destens 10°C, vorzugsweise mindestens 15°C und besonders bevorzugt mindestens 20°C beträgt.

5 Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks B) muss mindestens ein Redox-System als Initiator verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete Redoxinitiatorsysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können; vorzugsweise wird ohne
10 Schwermetallionen gearbeitet.

Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise und bevorzugt Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid oder Mischungen hieraus, besonders
15 bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. H₂O₂ kann ebenfalls verwendet werden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen mit reduzierender Wirkung, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe
20 der Salze der Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit®C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose). Prinzipiell möglich ist auch die Verwendung von z.B. Eisen(II)-salzen wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salzen wie z.B. Zinn(II)-chlorid,
25 Titan(III)-salzen wie Titan(III)-sulfat; vorzugsweise werden jedoch keine derartigen Metallsalze verwendet.

Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit®C).

Die Menge an Redoxinitiator-Komponente verteilt sich auf Oxidations- und Reduktionsmittel wie folgt:

5 Die Einsatzmenge an Oxidationsmittel beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,2 Gew.-%. Die Menge an Reduktionsmittel beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

10 Üblicherweise werden die Redoxinitiatorkomponenten in Form wässriger Lösungen, wässriger Emulsionen, wässriger Suspensionen oder sonstiger wässriger Dispersionen eingesetzt.

15 Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks B) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt im Allgemeinen 25°C bis 120°C, vorzugsweise 35°C bis 100°C und besonders bevorzugt 40°C bis 85°C, wobei der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Ende der Reaktion mindestens 10°C, vorzugsweise mindestens 15°C und besonders bevorzugt mindestens 20°C beträgt.

20 Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks A) werden vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-Teile, mindestens eines Vinylmonomeren, vorzugsweise eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methyl-
25 styrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) eines Kautschuklatex a) polymerisiert.

30 Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks B) werden vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-Teile, mindestens eines Vinylmonomeren, vorzugsweise eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril, wobei

Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) eines Kautschuklatex b) polymerisiert.

5

Die bei diesen Pffropfpolymerisationen eingesetzten Monomeren sind vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, besonders bevorzugt im Gew.-Verhältnis 80:20 bis 65:35.

10 Zusätzlich können bei der Pffropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge in der Pffropfpolymerisationstufe).

15 Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Alkylmercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan; dimeres α -Methylstyrol; Terpinolen.

Die Herstellung des Pffropfpolymerisats C) ist bekannt (vgl. z.B. DE-A 1 300 241, DE-A 2 659 175, EP-A 67 536, EP-A 103 657, EP-A 412 801, EP-A 505 798, US-A 4 252 911, US-A 4 362 850, US-A 5 286 792 sowie die in diesen Schriften zitierte Literatur).

20 Beispielsweise kann Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 65:35 bis 75:25, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch copolymerisierbare Monomere, vorzugsweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, ersetzt werden kann, in Gegenwart eines löslichen Kautschuks nach bekannten Methoden der Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation polymerisiert werden.

30 Es werden Kautschuke mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$ eingesetzt; bevorzugt sind Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate (z.B. statistische Copoly-

merisate, Blockcopolymerisate, Sternpolymerisate), Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate und Polyisopren.

- 5 Besonders bevorzugte Kautschuke zur Herstellung des Pfropfpolymerisats C) sind Polybutadien und Butadien/Styrol-Copolymerisate.

Die Kautschukgehalte des erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisats C) sind 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, und besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-%.

- 10 Die Kautschuke liegen im Pfropfpolymerisats C) in Form von Kautschukphasen mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 100 nm bis über 10 000 nm vor, vorzugsweise werden ABS-Polymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern der Kautschukphase von 200 nm bis 5 000 nm, besonders bevorzugt 400 nm bis 2 000 nm, insbesondere 500 bis 1 500 nm, eingesetzt.

- 15 Als kautschukfreie Thermoplaste D) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50 verwendet, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

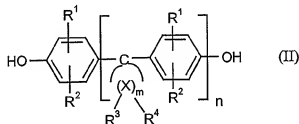
- 20 Besonders bevorzugt sind Copolymerisate D) mit Anteilen an eingebauten Acrylnitril-Einheiten von unter 30 Gew.-%.

- 25 Diese Copolymerisate besitzen vorzugsweise gewichtsmittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

- 30 Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-A 2 420 358 und der DE-A 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation hergestellte Vinylharze haben sich besonders bewährt. Die Copolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung zugesetzt werden.

Außer aus Vinylmonomeren aufgebauten Thermoplastharzen ist auch die Verwendung von Polykondensaten z.B. aromatischen Polycarbonaten, aromatischen Polyester-
 5 estercarbonaten, Polyestern, Polyamiden als kautschukfreies Copolymerisat in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen möglich.

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyester-carbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396, DE-A 3 077 934), z.B. herstellbar durch Um-
 10 setzung von Diphenolen der Formeln (I) und (II)



15 worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyl-
 20 iden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- ist,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbe-
 sondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C₇-C₁₂-Arylalkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

5

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

10 R³ und R⁴ für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

X Kohlenstoff bedeutet,

15 mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern
20 eingestellt werden kann.

Geeignete Diphenole der Formeln (I) und (II) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentan.

30

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (II) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

- 5 Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol gemäß DE-A 2 842 005, Monoalkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 3 506 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im Allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (I) und (II).

- 15 Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

20 Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie halogenfrei.

- 25 Sie haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel) bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

30 Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloali-

phatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di(β-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3-β-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiser Carbonsäuren, wie sie in der DE-A 1 900 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol

und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

5 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

10 Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im Allgemeinen eine intrinsische Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

15 Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

20 Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

25 Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

30 Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt

werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylen-
diamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Tri-
methylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclo-
hexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyc-
lohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-
Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicar-
bonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicarbon-
säure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Iso-
phthalsäure und Terephthalsäure.

10

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten wer-
den, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie
ε-Aminocapronsäure, ω-Aminoundecansäure oder ω-Aminolaurinsäure oder ihren
Lactamen, hergestellt werden.

15

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Iso-
phthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclo-
hexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-
diamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-
Diaminodicyclohexylmethan und ε-Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-
Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthal-
säure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-
diamin.

20

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der
stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusam-
mensetzen aus

25

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

30

1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

5

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

10

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, Antistatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoffe (Glasfasern, Kohlefasern, etc.), Farbmittel.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt durch Vermischen der Komponenten A)+B)+C) sowie gegebenenfalls weiterer Bestandteile auf üblichen Mischaggregaten, vorzugsweise auf Mehrwalzenstühlen, Mischextrudern oder Innenknetern.

20

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wobei man die Komponenten A)+B)+C) und gegebenenfalls weitere Bestandteile vermischt und bei erhöhter Temperatur, im Allgemeinen bei Temperaturen von 150°C bis 300°C, compoundiert und extrudiert.

25

Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfasst z.B. Spritzgießverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen, Kalanderverarbeitung.

30

Beispiele

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile Gewichtsteile und die angegebenen % Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

5

Eingesetzte Komponenten

A) Unter Verwendung von Peroxodisulfatverbindungen als Initiator hergestellte Pfropfkautschuke:

10

A1) 70 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines bimodalen Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 244 nm (Teilchengrößen-peaks bei 196 nm und bei 291 nm) und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht. Danach wird auf 59°C erwärmt und mit 0,45 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ (gelöst in Wasser) versetzt. Dann werden innerhalb von 6 h parallel 30 Gew.-Teile eines Monomerengemisches (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 73:27), 0,08 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan und 1,0 Gew.-Teile (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate® 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen), gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser, zudosiert.

15

20

Die Reaktionstemperatur wird innerhalb der 6 h auf 80°C angehoben, wonach sich eine 2-stündige Nachreaktionszeit bei dieser Temperatur anschließt. Nach Zugabe von ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans wird mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und das resultierende Pulver nach dem Waschen mit Wasser bei 70°C getrocknet.

25

A2) Die unter A1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) des unter A1) beschriebenen Polybutadienlatex, 40 Gew.-Teile Monomerengemisch (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 73:27)

30

und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan eingesetzt werden. Die sonstigen Mengen ($K_2S_2O_8$, Natriumsalz eines Harzsäuregemisches) sowie Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen bleiben unverändert.

5 B) Unter Verwendung von Redox-Initiator-Systemen hergestellte Pfropfkautschuke:

10 B1) 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines bimodalen Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 355 nm (Teilchengrößenpeaks bei 291 nm und 415 nm) und einem Gelgehalt von 65 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht. Danach wird auf 75°C erwärmt, wonach innerhalb von 8 h parallel 0,26 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid und 0,22 Gew.-Teile Natriumascorbat sowie
15 innerhalb von 4 h 40 Gew.-Teile eines Monomerengemisches (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 73:27) zudosiert werden und die Temperatur innerhalb der ersten 4 h bei 75°C gehalten und danach auf 80°C angehoben wird.

20 Parallel zu den Monomeren werden 1,72 Gew.-Teile (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate® 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen) über 4 h zudosiert.

25 Nach einer einstündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans zugesetzt, mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und das resultierende Pulver nach dem Waschen mit Wasser bei 70°C getrocknet.

30 B2) Die unter B1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines trimodalen Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 298 nm (Teilchengrößenpeaks bei 196 nm, 291 nm und 415 nm) und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% eingesetzt

werden. Die sonstigen Mengen (Monomere, Initiator, Emulgator) sowie Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen bleiben unverändert.

- 5 C) Durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellte Pfropfkautschuke:

C1) Masse-ABS Magnum 3504 (Dow Chemical Europe S.A., Horgen, Schweiz).

Ausprüfung der Formmassen

10

Die oben beschriebenen Polymerkomponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Anteilen mit 2 Gew.-Teilen Ethylendiaminbisstearylamid und 0,1 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenknetzer vermischt und nach Granulierung zu Prüfstäben und zu einer ebenen Platte (zur Beurteilung der Oberfläche und des Kontrastverhältnisses, Maße 60 x 40 x 2 mm) verarbeitet.

15

Folgende Daten werden ermittelt:

20

Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur ($a_K(RT)$) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m^2),

Oberflächenglanz nach DIN 67 530 bei einem Reflektionswinkel von 20° (Reflektometerwert),

25

Yellowness-Index (YI) gemäß ASTM-Norm D 1925 (Lichtart: C, Beobachter: 2° , Meßöffnung: Large Area Value) nach der Gleichung $YI = (128X - 106Z)/Y$, mit X, Y, Z = Farbkordinaten gemäß DIN 5033,

30

Kontrastverhältnis (Contrast Ratio CR) als Maßzahl für die Opazität des Materials durch Messung einer Probe vor einem schwarzen und einem weißen Hintergrund gemäß

$$CR = \frac{Y \text{ (vor schwarzem Hintergrund)}}{Y \text{ (vor weißem Hintergrund)}} \times 100$$

5 wobei Y den Normfarbwert aus dem CIElab-Farbraum bei Lichtart D 65 und 10° Beobachter beschreibt (siehe DIN 5033, Ulbricht-Kugel). Die Messung erfolgte unter Verwendung eines Spektralphotometers Dataflash SF 600 plus CT.

Die Beurteilung der Verarbeitbarkeit der Formmassen erfolgt durch Messung des notwendigen Fülldrucks bei 240°C (Einheit: bar) (siehe S. Anders et al., Kunststoffe
10 81 (1991), 4, Seiten 336 bis 340 und dort zitierte Literatur).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

15 Daraus ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Formmassen deutlich reduzierte Opazitätswerte und Yellowness-Index (YI)-Werte aufweisen. Andere wichtige Eigenschaften, wie z.B. Kerbschlagzähigkeit oder thermoplastische Verarbeitbarkeit, sind ebenfalls verbessert bzw. werden nicht negativ beeinflusst.

Tabelle 1 Zusammensetzungen der ausgeprüften Formmassen

Beispiel	A1 Gew.-Teile	A2 Gew.-Teile	B1 Gew.-Teile	B2 Gew.-Teile	C1 Gew.-Teile
1	-	5	5	-	90
2	-	10	10	-	80
3	4,3	-	-	5	90,7
4	8,6	-	-	10	81,4
5 (Vergleich)	-	10	-	-	90
6 (Vergleich)	-	-	10	-	90
7 (Vergleich)	-	-	-	-	100

5 **Tabelle 2** Prüfdaten der untersuchten Zusammensetzungen

Beispiel	a_k^{RT} (kJ/m ²)	Fülldruck (bar)	Glanzgrad	YI	CR (%)
1	36	217	64	24	73
2	41	226	61	25	77
3	38	217	75	22	74
4	43	223	62	25	77
5 (Vergleich)	39	220	63	29	80
6 (Vergleich)	37	234	48	27	78
7 (Vergleich)	24	226	59	20	80

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

- 5 A) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks a) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,
- 10 B) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks b) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator, sowie
- 15 C) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthält und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem
- 20 Kautschuk 50:50 bis 97:3 beträgt.
2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend zusätzlich ein kautschuk-
freies thermoplastisches Vinylpolymerisat als Komponente D) und/oder ein
nicht aus Vinylmonomeren aufgebautes Thermoplastharz.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 enthaltend als nicht aus Vinylmonomeren aufgebautes Thermoplastharz ein Harz ausgewählt aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat, Polyester, Polyamid oder Mischungen daraus.
- 5 4. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend 1 bis 50 Gew.-Teile A) und B) und 50 bis 99 Gew.-Teile C).
- 10 5. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche enthaltend 2,5 bis 45 Gew.-Teile A) und B) und 55 bis 97,5 Gew.-Teile C).
6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend
- 15 A) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks unter Verwendung von
- 20 mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,
- 25 B) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator,
- 30 C) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und

- 5 Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthält und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem Kautschuk 70:30 bis 95:5 ist und gegebenenfalls
- 10 D) mindestens ein thermoplastisches kautschukfreies Polymerisat erhalten durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid.
- 15 7. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, in denen Komponente B) hergestellt wird durch Initiierung mit einem Redox-System, worin das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Di-tert.-butyl-peroxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanperoxid, H_2O_2 oder Mischungen hieraus, und
- 20 worin das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Salze der Sulfinäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Natriumformaldehydsulfoxylat, Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker, Glucose, Dextrose, Eisen(II)-salzen, Zinn(II)-salzen und Titan(II)-salzen oder
- 25 Mischungen hieraus.
8. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, wobei zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) jeweils ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.

9. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7, wobei zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) jeweils ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 5 10. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7, wobei zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 10 11. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7, wobei zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit trimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 15 12. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7, wobei zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit trimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 20 13. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7, wobei zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 25 14. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) Kautschuklatexes mit mittleren Teilchendurchmessern (d_{50}) von 50 bis 600 nm eingesetzt werden.
- 30 15. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Pfropfkautschuke A)

und B) Kautschuklatices mit mittleren Teilchendurchmessern (d_{50}) von 100 bis 500 nm eingesetzt werden.

- 5 16. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser (d_{50}) des zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) eingesetzten Kautschuklatex kleiner als der mittlere Teilchendurchmesser (d_{50}) des zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) eingesetzten Kautschuklatex ist.
- 10 17. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kautschuke der Komponente C) mittlere Teilchendurchmesser von 100 bis 10 000 nm haben.
- 15 18. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kautschuke der Komponente C) mittlere Teilchendurchmesser von 200 nm bis 5 000 nm haben.
- 20 19. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehrerer der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kautschuke der Komponente C) mittlere Teilchendurchmesser von 400 nm bis 2 000 nm haben.
20. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 A) mindestens ein Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks a) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,

5 B) mindestens ein Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks b) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator und

10 C) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren Copolymerisat enthält und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem
15 Kautschuk 50:50 bis 97:3 ist

sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile gemischt und anschließend compoundingiert werden.

20 21. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 19 zur Herstellung von Formteilen.

22. Formteile, erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 19.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 March 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/025061 A3(51) International Patent Classification⁷: C08L 51/04, 55/02

(21) International Application Number: PCT/EP02/09872

(22) International Filing Date:
4 September 2002 (04.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
101 45 773.1 17 September 2001 (17.09.2001) DE

(71) Applicant (for all designated States except US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Str. 3, 41539 Dormagen (DE).

(74) Common Representative: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
25 September 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ABS COMPOSITIONS WITH IMPROVED CHARACTERISTIC COMBINATIONS

(57) Abstract: The invention relates to ABS compositions with a combination of very good tenacity, good processibility, adjustable surface lustre, good natural colour and reduced opacity.

WO 03/025061 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In 1st Application No
PCT/EP 02/09872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L51/04 C08L55/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 233 409 A (BULKLEY CHARLES W) 11 November 1980 (1980-11-11) claim 1 ---	1,2
A	US 5 605 963 A (LEITZ EDGAR ET AL) 25 February 1997 (1997-02-25) claim 1 ---	1,2
A	US 5 041 498 A (HARE MARIE L ET AL) 20 August 1991 (1991-08-20) cited in the application the whole document ---	1,2
A	DE 100 08 420 A (BAYER AG) 30 August 2001 (2001-08-30) examples --- -/-	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2003

Date of mailing of the international search report

16/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5010 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 02/09872

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 08 419 A (BAYER AG) 30 August 2001 (2001-08-30) examples ---	1, 2
A	US 5 696 204 A (EICHENAUER HERBERT ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) the whole document ---	1
A	US 5 708 079 A (EICHENAUER HERBERT ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13) the whole document ---	1
A	US 5 883 190 A (EICHENAUER HERBERT) 16 March 1999 (1999-03-16) cited in the application the whole document ---	1
A	WO 89 05836 A (DOW CHEMICAL CO) 29 June 1989 (1989-06-29) cited in the application claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.
PCT/EP 02/09872

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4233409	A	11-11-1980	NONE	
US 5605963	A	25-02-1997	DE 4404749 A1 DE 59500617 D1 EP 0668320 A1 ES 2106575 T3 JP 7252399 A	17-08-1995 16-10-1997 23-08-1995 01-11-1997 03-10-1995
US 5041498	A	20-08-1991	AU 6857290 A BR 9006655 A CA 2033464 A1 CN 1053075 A DE 69025740 D1 DE 69025740 T2 EP 0436381 A2 JP 4249510 A US 5270387 A	04-07-1991 01-10-1991 03-07-1991 17-07-1991 11-04-1996 18-07-1996 10-07-1991 04-09-1992 14-12-1993
DE 10008420	A	30-08-2001	DE 10008420 A1 AU 4413101 A CN 1404505 T WO 0162848 A1 EP 1268662 A1	30-08-2001 03-09-2001 19-03-2003 30-08-2001 02-01-2003
DE 10008419	A	30-08-2001	DE 10008419 A1 AU 4238101 A BR 0108603 A CN 1404490 T WO 0162812 A1 EP 1263822 A1 US 2003027898 A1	30-08-2001 03-09-2001 19-11-2002 19-03-2003 30-08-2001 11-12-2002 06-02-2003
US 5696204	A	09-12-1997	DE 19507749 A1 DE 59605155 D1 EP 0731138 A2 ES 2145947 T3 JP 8253657 A	12-09-1996 15-06-2000 11-09-1996 16-07-2000 01-10-1996
US 5708079	A	13-01-1998	DE 19518025 A1 DE 59604513 D1 EP 0743342 A1 ES 2143679 T3 JP 8311292 A	21-11-1996 06-04-2000 20-11-1996 16-05-2000 26-11-1996
US 5883190	A	16-03-1999	DE 19649249 A1 AU 722242 B2 AU 4689097 A BR 9706038 A EP 0845497 A2 JP 10158342 A	04-06-1998 27-07-2000 04-06-1998 08-06-1999 03-06-1998 16-06-1998
WO 8905836	A	29-06-1989	WO 8905836 A1 DE 3751728 D1 DE 3751728 T2 EP 0390781 A1 JP 2799327 B2 JP 3501626 T	29-06-1989 11-04-1996 31-10-1996 10-10-1990 17-09-1998 11-04-1991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L51/04 C08L55/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 233 409 A (BULKLEY CHARLES W) 11. November 1980 (1980-11-11) Anspruch 1 ---	1,2
A	US 5 605 963 A (LEITZ EDGAR ET AL) 25. Februar 1997 (1997-02-25) Anspruch 1 ---	1,2
A	US 5 041 498 A (HARE MARIE L ET AL) 20. August 1991 (1991-08-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2
A	DE 100 08 420 A (BAYER AG) 30. August 2001 (2001-08-30) Beispiele ---	1,2
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09872

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 08 419 A (BAYER AG) 30. August 2001 (2001-08-30) Beispiele ----	1,2
A	US 5 696 204 A (EICHENAUER HERBERT ET AL) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) das ganze Dokument ----	1
A	US 5 708 079 A (EICHENAUER HERBERT ET AL) 13. Januar 1998 (1998-01-13) das ganze Dokument ----	1
A	US 5 883 190 A (EICHENAUER HERBERT) 16. März 1999 (1999-03-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1
A	WO 89 05836 A (DOW CHEMICAL CO) 29. Juni 1989 (1989-06-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Leserzeichen

PCT/EP 02/09872

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4233409	A	11-11-1980	KEINE
US 5605963	A	25-02-1997	DE 4404749 A1 17-08-1995 DE 59500617 D1 16-10-1997 EP 0668320 A1 23-08-1995 ES 2106575 T3 01-11-1997 JP 7252399 A 03-10-1995
US 5041498	A	20-08-1991	AU 6857290 A 04-07-1991 BR 9006655 A 01-10-1991 CA 2033464 A1 03-07-1991 CN 1053075 A 17-07-1991 DE 69025740 D1 11-04-1996 DE 69025740 T2 18-07-1996 EP 0436381 A2 10-07-1991 JP 4249510 A 04-09-1992 US 5270387 A 14-12-1993
DE 10008420	A	30-08-2001	DE 10008420 A1 30-08-2001 AU 4413101 A 03-09-2001 CN 1404505 T 19-03-2003 WO 0162848 A1 30-08-2001 EP 1268662 A1 02-01-2003
DE 10008419	A	30-08-2001	DE 10008419 A1 30-08-2001 AU 4238101 A 03-09-2001 BR 0108603 A 19-11-2002 CN 1404490 T 19-03-2003 WO 0162812 A1 30-08-2001 EP 1263822 A1 11-12-2002 US 2003027898 A1 06-02-2003
US 5696204	A	09-12-1997	DE 19507749 A1 12-09-1996 DE 59605155 D1 15-06-2000 EP 0731138 A2 11-09-1996 ES 2145947 T3 16-07-2000 JP 8253657 A 01-10-1996
US 5708079	A	13-01-1998	DE 19518025 A1 21-11-1996 DE 59604513 D1 06-04-2000 EP 0743342 A1 20-11-1996 ES 2143679 T3 16-05-2000 JP 8311292 A 26-11-1996
US 5883190	A	16-03-1999	DE 19649249 A1 04-06-1998 AU 722242 B2 27-07-2000 AU 4689097 A 04-06-1998 BR 9706038 A 08-06-1999 EP 0845497 A2 03-06-1998 JP 10158342 A 16-06-1998
WO 8905836	A	29-06-1989	WO 8905836 A1 29-06-1989 DE 3751728 D1 11-04-1996 DE 3751728 T2 31-10-1996 EP 0390781 A1 10-10-1990 JP 2799327 B2 17-09-1998 JP 3501626 T 11-04-1991